

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

J1033 U.S. PRO
09/817122
03/27/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

2000年 8月10日

出 願 番 号
Application Number:

特願2000-242108

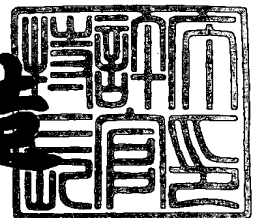
出 願 人
Applicant(s):

田中貴金属工業株式会社

2000年12月22日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-310664

【書類名】 特許願

【整理番号】 TK0104-P

【提出日】 平成12年 8月10日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C30B 25/00

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県平塚市新町2番73号 田中貴金属工業株式会社
技術開発センター内

【氏名】 来田 勝継

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県平塚市新町2番73号 田中貴金属工業株式会社
技術開発センター内

【氏名】 齋藤 昌幸

【特許出願人】

【識別番号】 000217228

【氏名又は名称】 田中貴金属工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100111774

【弁理士】

【氏名又は名称】 田中 大輔

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000- 96359

【出願日】 平成12年 3月31日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 079718

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9906335

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 CVD薄膜形成プロセス及びCVD薄膜製造装置

【特許請求の範囲】

【請求項1】有機金属化合物を加熱し気化させてソースガスを製造する気化工程と、

前記ソースガスを基板上に導入し、基板表面で反応させて金属又は金属酸化物薄膜とする薄膜形成工程と、

前記薄膜形成工程で生じる反応生成物と未反応のソースガスとを含む排ガスを冷却することにより、前記未反応のソースガスを凝縮又は凝固させて液体又は固体の有機金属化合物を含む回収分を得る回収工程と、

前記回収分中の有機金属化合物を分離し精製する精製工程とを含むCVD薄膜形成プロセス。

【請求項2】回収工程前に排ガスから酸素を除去する工程を含む請求項1記載のCVD薄膜形成プロセス。

【請求項3】回収工程は、酸素を除去したコールドトラップを用いて排ガスを冷却することによるものである請求項1又は請求項2記載のCVD薄膜形成プロセス。

【請求項4】精製工程は、回収分を蒸留することにより有機金属化合物を分離する工程を含む請求項1～請求項3記載のCVD薄膜形成プロセス。

【請求項5】精製工程は、回収分と、有機金属化合物を可溶性溶媒とを接触させる工程を含む請求項1～請求項4記載のCVD薄膜形成プロセス。

【請求項6】精製工程は、回収分と有機金属化合物を可溶性溶媒とを接触させる前に、該溶媒中の酸素を除去する工程を含む請求項5記載のCVD薄膜形成プロセス

【請求項7】精製工程は、回収分を含有する溶媒を冷却することにより固体状の有機金属化合物を分離する工程、又は、回収分を含有する溶媒と有機金属化合物に対して難溶性の貧溶媒とを混合することにより固体状の有機金属化合物を分離する工程、のいずれかを含む請求項5又は請求項6記載のCVD薄膜形成プロセス。

【請求項 8】精製工程は、更に、分離した固体状の有機金属化合物を加熱して有機金属化合物又は反応生成物のいずれかを昇華させる工程を含む請求項 7 記載の C V D 薄膜形成プロセス。

【請求項 9】有機金属化合物を加熱し気化させてソースガスを製造する気化工程と、

前記ソースガスを基板上に導入した後基板表面で反応させて金属又は金属酸化物薄膜とする薄膜形成工程と、

前記薄膜形成工程で生じる反応生成物と未反応のソースガスとを含む排ガスと、前記有機金属化合物を可溶性溶媒とを接触させることにより有機金属化合物を溶媒に溶解させて回収する回収工程と、

有機金属化合物を含有する溶媒から有機金属化合物を分離し精製する精製工程とを含む C V D 薄膜形成プロセス。

【請求項 1 0】回収工程前に排ガスから酸素を除去する工程を含む請求項 9 記載の C V D 薄膜形成プロセス。

【請求項 1 1】回収工程は、排ガスと有機金属化合物を可溶性溶媒とを接触させる前に該溶媒から酸素を除去する工程を含む請求項 9 又は請求項 1 0 記載の C V D 薄膜形成プロセス。

【請求項 1 2】精製工程は、溶媒を冷却して固体状の有機金属化合物を分離する工程、又は、溶媒と有機金属化合物に対して難溶性の貧溶媒とを接触させて固体状の有機金属化合物を分離する工程のいずれかを含む請求項 9 ～請求項 1 1 記載の C V D 薄膜形成プロセス。

【請求項 1 3】精製工程は、更に固体状の有機金属化合物を加熱して有機金属化合物又は反応生成物のいずれかを昇華させる工程を含む請求項 1 2 記載の C V D 薄膜形成プロセス。

【請求項 1 4】精製工程は、有機金属化合物を含有する溶媒を液体クロマトグラフィーに通過させる工程を含む請求項 9 ～請求項 1 1 記載の C V D 薄膜形成プロセス。

【請求項 1 5】液体クロマトグラフィーの充填剤は、シリカゲル、オクタデシルシラン、アルミナ、ポラスポリマー、グラファイトカーボン、ゼオライト

のいずれかである請求項 1 4 記載の C V D 薄膜形成プロセス。

【請求項 1 6】有機金属化合物を加熱し気化させてソースガスを製造する気化工程と、

前記ソースガスを基板上に導入した後基板表面で反応させて金属又は金属酸化物薄膜とする薄膜形成工程と、

前記薄膜形成工程で生じる反応生成物と未反応のソースガスとを含む排ガスと、吸着剤とを接触させることにより前記吸着剤に有機金属化合物を吸着させて回収する回収工程と、

有機金属化合物を吸着した吸着剤から有機金属化合物を分離して精製する精製工程とを含む C V D 薄膜形成プロセス。

【請求項 1 7】回収工程前に排ガスから酸素を除去する工程を含む請求項 1 6 記載の C V D 薄膜形成プロセス。

【請求項 1 8】吸着剤として活性炭を用いる請求項 1 6 又は請求項 1 7 記載の C V D 薄膜形成プロセス。

【請求項 1 9】吸着剤として、有機金属化合物をゲストとして包接可能なホスト化合物を用いる請求項 1 6 又は請求項 1 7 記載の C V D 薄膜形成プロセス。

【請求項 2 0】精製工程は、有機金属化合物を吸着した吸着剤を加熱することにより有機金属化合物を分離する工程を含む請求項 1 6 ～請求項 1 9 記載の C V D 薄膜形成プロセス。

【請求項 2 1】精製工程は、更に、分離した有機金属化合物をガスクロマトグラフィーに通過させる工程を含む請求項 2 0 記載の C V D 薄膜形成プロセス。

【請求項 2 2】ガスクロマトグラフィーの充填剤は、シロキサン、シリカゲル、オクタデシルシラン、アルミナ、ポラスポリマー、グラファイトカーボン、ゼオライトのいずれかである請求項 2 1 記載の C V D 薄膜形成プロセス。

【請求項 2 3】精製工程で精製した有機金属化合物を気化工程の有機金属化合物又はソースガスと混合する工程を含む請求項 1 ～請求項 2 2 記載の C V D 薄膜形成プロセス。

【請求項 2 4】有機金属化合物は、銅、インジウム、タンタル、タングステン、モリブデン、チタン、レニウムの有機金属化合物である請求項 1 ～請求項 2

3 記載の C V D 薄膜形成プロセス。

【請求項 2 5】有機金属化合物は、銀、金、白金、パラジウム、ルテニウム、ロジウム、イリジウム、オスミウムの有機金属化合物である請求項 1 ～請求項 2 4 記載の C V D 薄膜形成プロセス。

【請求項 2 6】原料となる有機金属化合物を収容する容体と、該容体を加熱することにより該有機金属化合物を気化させてソースガスとする加熱手段と、前記ソースガスを反応させて基板上に金属又は金属酸化物薄膜を形成する反応器と、からなる C V D 薄膜製造装置において、

前記反応器の下流側に、反応により生じる反応生成物と未反応のソースガスとからなる排ガスから有機金属化合物を含む回収分を得る回収手段と、前記回収分中の有機金属化合物を分離し精製する精製手段と、を備えることを特徴とする C V D 薄膜製造装置。

【請求項 2 7】反応器と回収手段との間に、排ガス中の酸素を除去する酸素除去手段を更に備える請求項 2 6 記載の C V D 薄膜製造装置。

【請求項 2 8】回収手段は、排ガスを冷却することにより液体状の回収分とするコールドトラップである請求項 2 6 又は請求項 2 7 記載の C V D 薄膜製造装置。

【請求項 2 9】回収手段は、有機金属化合物を可溶性溶媒を収容する溶媒槽である請求項 2 6 又は請求項 2 7 記載の C V D 薄膜製造装置。

【請求項 3 0】回収手段は、有機金属化合物を吸着可能な吸着剤が充填された吸着槽である請求項 2 6 又は請求項 2 7 記載の C V D 薄膜製造装置。

【請求項 3 1】精製手段は、蒸留装置である請求項 2 8 記載の C V D 薄膜製造装置。

【請求項 3 2】精製手段は、抽出装置である請求項 2 9 記載の C V D 薄膜製造装置。

【請求項 3 3】精製手段はクロマトグラフィーである請求項 2 8 又は請求項 3 0 記載の C V D 薄膜製造装置。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、有機金属化合物を原料として用いCVD法により金属又は金属酸化物からなる薄膜を製造するCVD薄膜製造プロセスに関する。

【0002】

【従来の技術】

化学気相蒸着法（Chemical Vapor Deposition法：以下CVD法という。）は、均一な皮膜を製造することが可能で、ステップカバレッジ（段差被覆能）に優れるという利点があることから、半導体装置の薄膜電極の製造で一般に使用されている薄膜形成技術の一つである。特に、近年においては、回路、電子部材に対するより一層の高密度化が求められていることから、この要求にこたえることのできるCVD法は今後の薄膜電極製造プロセスの主流になるものと考えられている。

【0003】

このCVD法は、①金属化合物原料を気化させたソースガスを製造する工程、②ソースガスを基板表面へ輸送し、輸送した原料粒子を基板状で反応させ金属又は金属酸化物としこれを堆積して薄膜とする工程により金属又は金属酸化物薄膜を製造する方法である。また、金属化合物原料としては、特に、融点が低く取り扱いが容易である有機金属化合物（Metal Organic）が用いられている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

このCVD法による薄膜の製造コストは、原料である有機金属化合物の価格、及び、基板表面に導入した有機金属化合物量に対して反応に消費された化合物量の比、つまり、利用効率に依存すると考えられる。ここで、従来のCVD法における利用効率を見ると、10%以下と低く、実際は導入したソースガスの大半は排ガスとして処理されており、排ガス中の有機金属化合物は未反応の状態であっても廃棄されている。従って、このような利用効率の低い場合における薄膜の製造コストは、有機金属化合物の価格による影響が強いのが現状である。

【0005】

しかしながら、有機金属化合物は一般に合成に多工程を要することから価格が高価である。例えば、銅のように金属自体の価格はさほど高くなくとも、これを有機化合物へと合成した場合、その価格は相当上昇する。従って、従来のCVD法による薄膜製造コストは高価な有機金属化合物の価格により高騰を回避することができないと考えられる。

【0006】

また、近年、薄膜電極の高性能化のため、その材料についてもルテニウム、イリジウム等の貴金属薄膜が適用されつつあり、そのための原料として貴金属の有機化合物が今後多用されるものと思われる。そして、貴金属は本来希少金属であり高価であるが、その有機化合物も相当高価である。従って、従来のCVD法により貴金属薄膜を製造した場合、その成膜コストは更に上昇するものと考えられる。

【0007】

更に、既に述べたように有機金属化合物は融点が低く取り扱いが容易であり、気化温度及び反応温度（基板温度）を低下させることができ効率的な薄膜製造ができることから、今後より一層利用されるものと考えられる。このため、有機金属化合物の需要が大きくなっても、利用効率の低い従来のCVD法では材料のロスが大きく資源の枯渇の問題も懸念される。

【0008】

そこで、本発明は、従来のCVD薄膜プロセスに対し、原料となる有機金属化合物のロスがなく、薄膜の製造コストを低減することのできるCVD薄膜プロセス及び有機金属化合物のロスなく薄膜の製造が可能なCVD薄膜製造装置を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、従来の一般的なCVDプロセスを検討し、成膜コストを低減する方法を検討した。その方法として、まず利用効率を向上させることを考えたが、利用効率は通常成膜条件と装置構成により改良の余地があるものの、これを100%とすることは現実に不可能であり、実際的な対策ではないと考えた。そこ

で、本発明者らは、従来は廃棄されていた排ガスから有機金属化合物成分を回収し、これを再利用することが最も可能性のある方法であるとの結論に至った。そして更に、CVDによる成膜工程ではソースガスの反応により生じる反応生成物（分解生成物）が排気ガス中に混入することから、回収した有機金属化合物成分から反応性生物を分離除去し有機金属化合物を精製する工程が更に必要であるとし、本発明を想到するに至った。

【0010】

そして、以上の思想を基に、本発明者らは排ガスから有機金属化合物の回収方法を種々検討し、以下の3つの回収方法を基礎とした薄膜形成プロセスを完成させた。

【0011】

本願第1の発明は、請求項1記載の有機金属化合物を加熱し気化させてソースガスを製造する気化工程と、前記ソースガスを基板上に導入し、基板表面で反応させて金属又は金属酸化物薄膜とする薄膜形成工程と、前記薄膜形成工程で生じる反応生成物と未反応のソースガスとを含む排ガスを冷却することにより、前記未反応のソースガスを凝縮・凝固させて液体又は固体の有機金属化合物を含む回収分を得る回収工程と、前記回収分中の有機金属化合物を分離し精製する精製工程とを含むCVD薄膜形成プロセスである。

【0012】

本発明は、有機金属化合物は低融点であり比較的低温で相変化が生じることを利用するものであり、排ガスを冷却することで気体状態にある有機金属化合物を固体状態又は液体状態へと相変化を生じさせることで回収し、更に、これを精製して高純度の有機金属化合物とするものである。請求項1記載の発明によれば、未反応の有機金属化合物を含む成分を回収すると共に、この有機金属化合物を再度使用可能な状態で抽出することが可能となることから、原料の利用効率が低い場合であっても、原料のロスが生じることはなく薄膜の製造コストを低減することができる。

【0013】

この回収工程において排ガスを冷却する条件は、使用している有機金属化合物

の性状により定められる。つまり、昇華性のない有機金属化合物に対してはその沸点より30℃以下の温度にまで冷却する。一方、使用している有機金属化合物が昇華性を有する場合、その融点より30℃以下の温度にまで冷却する必要がある。ここで、このように回収工程で排ガスを冷却して回収する具体的手段としては、例えば、反応室からの配管にコールドトラップを取付けるものがある。

【0014】

ところで、この回収工程において回収される回収分は、基本的に未反応の有機金属化合物及び反応生成物よりなるものと考えられる。この場合の反応生成物として従来の研究例から明らかになっているものには、薄膜形成反応により有機金属化合物から金属原子が脱離して分解し、これにより発生する水、二酸化炭素、アルデヒド、ギ酸といった低分子量の化合物が挙げられている。このような水等の反応生成物は、不純物ではあるが精製目的である有機金属化合物と物性が大きく異なり、後述する精製工程で容易に分離除去が可能である。これに対し、本発明者等は実際の回収分の性状について検討を行ったところ、実際の回収分中には、未反応の有機金属化合物及び上記した水等の反応生成物に加え、未反応の有機金属化合物が酸化することにより生じる有機金属化合物の酸化物、水酸化物等といった精製目的となる有機金属化合物と分子量の近い化合物も存在することを見出した。これは、有機金属化合物を用いたCVD薄膜形成プロセスでは、比較的安定な有機金属化合物の分解を促進するために反応ガスとして酸素を添加するのが一般的となっており、この酸素と未反応の有機金属化合物とが薄膜形成工程後に回収工程までの配管を移動している間又は回収工程中において反応することによるものであると考えられる。

【0015】

そして、この酸化した未反応の有機金属化合物については、それがその後の精製工程で分離除去できないものであるのならば、精製される有機金属化合物の純度に悪影響を及ぼし、分離除去可能なものであっても有機金属化合物の収率を悪化させる。従って、いずれの場合においても、このような未反応の有機金属化合物の酸化を抑制する必要がある。そこで、本発明者等はこの未反応の有機金属化合物の酸化現象を防止するための手法として、請求項2記載のように、回収工程

前に排ガスから酸素を除去する工程を追加することとした。これにより、薄膜形成工程からの排ガスから酸素が除去され、未反応の有機金属化合物の酸化を防止することができる。この酸素除去の手法としては、薄膜形成工程後の排ガスと酸素吸着剤（例えば、鉄粉等の脱酸素剤）とを接触させることが挙げられる。

【0016】

また、この回収工程の具体例として、コールドトラップの使用を既に述べたが、未反応の有機金属化合物の酸化をより確実に防止するためには、酸素を除去したコールドトラップを用いて排ガスを冷却するのがより好ましい。このようにコールドトラップ内の酸素も除去することにより、回収中の有機金属化合物の酸化を防止することができる。尚、この際の処理としては、窒素、アルゴン等の不活性ガスで予めコールドトラップ内を置換する方法がある。

【0017】

そして、回収工程で得た回収分を薄膜原料として利用可能な純度の有機金属化合物へ精製する手法としては、回収分中の有機金属化合物を焼成し、一旦金属に還元して抽出した後、再度目的の有機金属化合物を製造する方法も一応適応可能である。しかし、この手法は金属を還元抽出する工程、及び、この金属を有機化合物にする工程で金属のロスが生じやすく、回収率が低下し再生コストを上昇させることとなる。特に、貴金属の中でもイリジウム、ルテニウムについてはこの傾向が強い。イリジウムを焼成還元した場合、薬品に対して反応性の低い酸化イリジウムとなり、抽出することが不可能となるからである。またルテニウムにおいては還元時に四酸化ルテニウムへと変化するが、この四酸化ルテニウムは昇華性が強く、精製途中で昇華してロスが生じることとなるからである。

【0018】

そこで、この精製工程としては、請求項4記載のように、回収分を蒸留することにより有機金属化合物を分離するのが好ましい。既に述べたように、有機金属化合物は低融点で、比較的低温で相変化を生じさせることができることから、蒸留法によれば良好な純度の有機金属化合物を直接的に分離できるからである。また、蒸留法は複雑な機器を要せず、比較的簡易な精製法だからである。

【0019】

一方、請求項 1 記載の発明によれば、有機金属化合物の種類によっては回収分中の有機金属化合物が冷却によって固体となることがある。このとき、固体の回収分は回収が困難であり連続的操業に適さない上に、蒸留法による精製が困難となる。そこで、このように回収分が固体となる場合においては、請求項 5 記載のように精製工程において、回収分と、有機金属化合物を可溶性溶媒とを接触させて溶媒に有機金属化合物を溶解させて液体とするのが好ましい。ここでの溶媒としては、例えば、エチレングリコールが挙げられる。尚、既に述べた未反応の有機金属化合物の酸化の問題を考慮するのならば、この際の精製工程においては、請求項 6 記載のように、回収分と有機金属化合物を可溶性溶媒とを接触させる前に、溶媒を不活性ガスでバブリングする等の方法により溶媒中の酸素を除去しておくのが好ましい。

【 0 0 2 0 】

そして、回収分を溶媒に溶解させた場合には、溶解している有機金属化合物を再利用可能な状態にする必要がある。この際の精製工程としては、再結晶法を利用した精製を行うのが好ましい。即ち、請求項 7 記載のように、回収分を含有する溶媒を冷却することにより固体状の有機金属化合物を分離する工程、又は、回収分を含有する溶媒と有機金属化合物に対して難溶性の貧溶媒とを混合することにより固体状の有機金属化合物を分離する工程のいずれかをとるのが好ましい。尚、後者の方法において用いる貧溶媒には、有機金属化合物に対して難溶性であることに加え、溶媒に対しては溶解性を有することが必要であるが、このような条件を具備する貧溶媒としては、メタノール、アセトニトリル、水等が挙げられる。

【 0 0 2 1 】

また、上記再結晶法による精製工程においては、溶媒からの再結晶の際、不純物として副反応物が微量析出し、析出した有機金属中に含まれることがある。そこで、この対策として、請求項 8 記載のように、分離した固体状の有機金属化合物を加熱して有機金属化合物又は反応生成物を昇華させる工程を精製工程に組み込むことで、純度が更に向上された有機金属化合物を得ることができる。尚、この場合、昇華する物質が精製目的である有機金属化合物であるか、不純物である

反応生成物のいずれであるかは、各々の蒸気圧（昇華圧）により異なる。従って、目的とする有機金属化合物の蒸気圧の方が低い場合は、気体状態の有機金属化合物が精製されることとなる。他方、反応生成物の蒸気圧の方が低い場合には、有機金属化合物は固体のまま精製されることとなる。

【 0 0 2 2 】

本発明者らが提示する第 2 の薄膜形成プロセスは、請求項 9 記載の、有機金属化合物を加熱し気化させてソースガスを製造する気化工程と、前記ソースガスを基板上に導入した後基板表面で反応させて金属又は金属酸化物薄膜とする薄膜形成工程と、前記薄膜形成工程で生じる反応生成物と未反応のソースガスとを含む排ガスと、前記有機金属化合物を可溶性溶媒とを接触させることにより有機金属化合物を溶媒に溶解させて回収する回収工程と、有機金属化合物を含有する溶媒から有機金属化合物を分離し精製する精製工程とを含む C V D 薄膜形成プロセスである。

【 0 0 2 3 】

この請求項 9 記載の発明は請求項 1 記載の発明と異なり、薄膜形成工程からの排ガスから直接有機金属化合物を回収するものであり、排ガスを冷却する工程なしに有機金属化合物を回収することができる。この請求項 9 記載の発明において、使用される溶媒としては、ジエチレングリコール等が挙げられる。

【 0 0 2 4 】

そして、この第 2 の薄膜形成プロセスにおいても、第 1 の薄膜形成プロセスと同様、未反応の有機金属化合物が酸化する場合がある。そこで、この場合においても、請求項 1 0 記載のように、回収工程前に排ガスから酸素を除去する工程を追加しておくといよい。また、請求項 1 1 記載のように排ガスと有機金属化合物を可溶性溶媒とを接触させる前に、溶媒から酸素を除去しておくのも有効である。

【 0 0 2 5 】

この第 2 の薄膜形成プロセスにおける精製工程としては、請求項 7 の場合と同様、再結晶法によるのが好ましく、請求項 1 2 記載のように、溶媒を冷却して固体状の有機金属化合物を分離する工程、又は、回収分を含有する溶媒と有機金属化合物に対して難溶性の貧溶媒とを混合することにより固体状の有機金属化合物

を分離する工程のいずれかをとるのが好ましい。尚、この場合も、後者の方法において用いる貧溶媒としては、メタノール、アセトニトリル、水等が挙げられる。

【 0 0 2 6 】

また、この方法によっても、精製した有機金属化合物中に不純物が含まれることがあることから、更に固体状の有機金属化合物を加熱して有機金属化合物又は反応生成物を昇華させるのが望ましい。この際精製される有機金属化合物の状態は、精製する有機金属化合物の蒸気圧と不純物の蒸気圧との関係による。

【 0 0 2 7 】

更に、この第2の薄膜形成プロセスにおける精製工程の他の形態としては、請求項14記載の有機金属化合物を含有する溶媒を液体クロマトグラフィーに通過させるものがある。この精製方法は上記再結晶法に比べて複雑な工程を要せず、また、適当な充填剤（カラム）を選択することにより高純度の有機金属化合物を抽出して精製することができるという利点がある。ここで、液体クロマトグラフィーの充填剤としては、シリカゲル、オクタデシルシラン、アルミナ、ポラスポリマー、グラファイトカーボン、ゼオライトのいずれかを適用することができる。

【 0 0 2 8 】

本発明者らの提示する第3の薄膜形成プロセスは、請求項16記載の有機金属化合物を加熱し気化させてソースガスを製造する気化工程と、前記ソースガスを基板上に導入した後基板表面で反応させて金属又は金属酸化物薄膜とする薄膜形成工程と、前記薄膜形成工程で生じる反応生成物と未反応のソースガスとを含む排ガスと吸着剤とを接触させることにより前記吸着剤に有機金属化合物を吸着させて回収する回収工程と、有機金属化合物を吸着した吸着剤から有機金属化合物を分離して精製する精製工程と、を含むCVD薄膜形成プロセスである。

【 0 0 2 9 】

この請求項16記載の発明も、薄膜形成工程からの排ガスから直接有機金属化合物を回収するものであり、排ガスを冷却する工程なしに有機金属化合物を回収することができる。

【0030】

そして、この第3の薄膜形成プロセスにおいても、第1、第2の薄膜形成プロセスと同様、未反応の有機金属化合物が酸化する場合がある。そこで、この場合においても、請求項17記載のように、回収工程前に排ガスから酸素を除去する工程を追加しておくといふ。

【0031】

また、有機金属化合物を吸着させる吸着剤としては、請求項18記載のように活性炭が挙げられる。ここで用いられる活性炭としては中性ガスの吸収に通常用いられているものが好ましい。更に、吸着剤の他の形態として、請求項19記載の、有機金属化合物をゲストとして包接可能なホスト化合物がある。ここで、ホスト化合物とは、三次元骨組構造を有し、その格子内に適当な大きさの空隙を有する化合物で、有機金属化合物をゲストとしてその空隙内に一定の組成比をなして収容（包接）することで特定の結晶構造を形成し得る物質をいう。本発明においてゲスト化合物として適用可能な物質としては、例えば、シクロデキストリン、尿素等が挙げられる。

【0032】

そして、この第3の薄膜形成プロセスにおいて回収した有機金属化合物を精製する方法としては、請求項20記載のように、有機金属化合物を吸着させた吸着剤を加熱するのが好ましい。これは、吸着剤の温度差による吸着能のサイクル（TSサイクル）を利用したものである。つまり、吸着剤は、圧力を一定とした場合、低温時で吸着能が高く高温で吸着能が低くなることから、吸着時（回収工程）よりも高温となるように吸着後の吸着剤を加熱することで吸着した有機金属化合物脱着できるのである。この方法は簡易な方法であるという利点を有する。尚、有機金属化合物を脱着させた後の吸着剤は、低温で吸着能が回復することから、再使用可能であり、精製工程で有機金属化合物を取り出した後冷却することで、再度排ガス中の有機金属化合物を吸着させることができる。

【0033】

そして、この吸着剤の加熱により取り出した有機金属化合物中に不純物が含まれている場合、更に精製を行う必要がある。その場合、請求項21記載のように

、更に、分離した有機金属化合物をガスクロマトグラフィーに通過させることで純度を上げ薄膜原料として必要な純度とすることができる。このガスクロマトグラフィーで使用されるカラムについては、シロキサン、シリカゲル、オクタデシルシラン、アルミナ、ポラスポリマー、グラファイトカーボン、ゼオライトを適用することができる。

【 0 0 3 4 】

以上の回収法の異なる 3 つの方法により、精製工程を経た有機金属化合物は、薄膜原料としての必要な特性を有する。そして、本発明においては、薄膜形成をバッチ処理にて行うこととし、1 回の薄膜形成が終わる毎に、精製した有機金属化合物を気化工程に戻し、薄膜形成を再開しても良い。しかし、請求項 2 3 記載のように、精製工程で精製した有機金属化合物を気化工程の有機金属化合物又はソースガスと混合することで、連続的な操業が可能となり、より効率的な薄膜形成が可能となる。ここで、精製後の有機金属化合物が固体又は液体の場合は、気化工程の加熱前の有機金属化合物と混合する。また、精製後の有機金属化合物が気体の場合は、気化後のソースガスと混合するようにする。

【 0 0 3 5 】

本発明において使用する有機金属化合物は、特に限定されることはない。従って、従来から一般に薄膜形成用の原料としても用いられている、銅、インジウム、タンタル、タングステン、モリブデン、チタン、レニウムといった各種金属の有機化合物を本発明の薄膜形成プロセスに適用することができる。これらの金属は金属自体の価格は安価なものもあるが、有機化合物とした場合には価格が相当上昇するものであり、これらの金属又は金属酸化物の薄膜形成に際してそのコストを低減することができる。

【 0 0 3 6 】

また、既に述べたように、近年における貴金属薄膜の需要の増加、及び、貴金属の有機化合物が極めて高価であることを考慮すれば、本発明は、銀、金、白金、パラジウム、ルテニウム、ロジウム、イリジウム、オスミウムといった貴金属の有機金属化合物を用いた薄膜製造に特に有用であるといえる。

【 0 0 3 7 】

最後に、本発明に係るCVD薄膜形成プロセスを応用したCVD薄膜製造装置について説明する。本発明に係るCVD薄膜形成プロセスは、従来のCVD薄膜製造装置に対し、大幅な構成の変更をすることなく、これに回収工程と精製工程を行なう機器を付加した装置によって実施される。即ち、本願に係るCVD薄膜製造装置は、有機金属化合物を収容する容体と、該容体を加熱することにより該有機金属化合物を気化させてソースガスとする加熱手段と、前記ソースガスを反応させて基板上に金属又は金属酸化物薄膜を形成する反応器と、からなるCVD薄膜製造装置において、前記反応器の下流側に、反応により生じる反応生成物と未反応のソースガスとからなる排ガスから有機金属化合物を含む回収分を得る回収手段と、前記回収分中の有機金属化合物を分離し精製する精製手段とを備えることを特徴とするCVD薄膜製造装置とするものである。

【0038】

そして、本発明に係るCVD薄膜製造装置においては、既に述べた回収分中の未反応の有機金属化合物が酸化する問題を考慮し、反応器と回収手段との間に、排ガス中の酸素を除去する酸素除去手段を更に備えるのが好ましい。この酸素除去手段の形態としては、鉄粉等の脱酸素剤を充填した吸収槽が挙げられる。

【0039】

そして、ここでの回収手段及び精製手段について、具体的にいかなるものを採用するのかについては、その有機金属化合物及びそれに応じた回収方法によって異なる。まず回収手段については、排ガスを液体とする場合には、排ガスを冷却することにより液体状の回収分とするコールドトラップを適用するのが好ましい。また、排ガスから有機金属化合物を直接回収する回収手段としては、有機金属化合物を可溶性溶媒を収容する溶媒槽又は有機金属化合物を吸着可能な吸着剤が充填された吸着槽を設置する。尚、これらの溶媒槽又は吸着槽としては、いずれも既に述べたが、溶媒としてエチレングリコール等が、また、吸着剤として、活性炭やシクロデキストリン尿素等が収容、充填された溶媒層、吸着層が適用される。

【0040】

更に、精製手段についても、回収分の性状に応じたものが選択され、回収分が

液体の場合は蒸留装置、抽出装置、クロマトグラフィー（液体クロマトグラフィー）が適用される。また、蒸留装置、抽出装置の具体的なものとしては特に限定はなく、CVD装置の規模により実験室的なものから工業的なものまで様々なものが適用できる。例えば、蒸留装置については実験室的なものとしての蒸留フラスコよりなる蒸留装置から、工業的蒸留装置としては蒸留塔が使用される。また、抽出装置についても分液漏斗から混合槽（ミキサセトラ）、並流式混合器（フローミキサ）、充填塔、パルスカラム等の向流抽出塔とその規模に応じた機器が選択される。

【 0 0 4 1 】

更に、排ガスを吸着槽にて回収する場合の精製手段としては、クロマトグラフィー（ガスクロマトグラフィー）を設置するのが好ましい。この場合、精製工程は気体状態で行なうこととなるので、CVD薄膜製造装置においては、吸着剤で一旦吸着させた有機金属化合物を気体状態とするために吸着槽を加熱するヒーター等の加熱手段が吸着槽に付加されることとなる。

【 0 0 4 2 】

【発明の実施の形態】

以下に本発明の好適な実施形態を図面と共に示す。

【 0 0 4 3 】

第1実施形態：図1は、本実施形態で使用した、CVD装置1を概略図示したものである。図1のCVD装置1において、恒温槽2に封入された有機金属化合物3は恒温槽2で加熱され気化してソースガス4となり、キャリアガスである酸素5と混合されて、反応室6内の基板7の表面に輸送されるようになっている。高周波コイル8により基板7を加熱することでCVD反応が基板表面で生じるようになっている。反応室の後方にはコールドトラップ9が取り付けられており、反応後のソースガス4が通過するようになっている。

【 0 0 4 4 】

本実施形態では、有機金属化合物3として、ビス（エチルシクロペンタジエニル）ルテニウム（ $(C_2H_5C_5H_4)_2Ru$ ）105.55gを使用した。そして、ビス（エチルシクロペンタジエニル）ルテニウム（ $(C_2H_5C_5H_4)_2$ ）

Ru) を 100°C に加熱して気化させ、成膜を行った。この際の薄膜形成条件は次のとおりとした。

【0045】

基板 : TiコーティングSi基板
基板温度 : 250°C
反応室圧力 : 666.5 Pa (5.0 torr)
キャリアガス流量 : 100 mL/min
反応ガス流量 : 200 mL/min

【0046】

コールドトラップ9にはその冷却面に冷媒を流し、通過するガスを -10°C に冷却した。そして、原料がなくなるまで成膜を行った後、コールドトラップ9内の回収分10を捕集した。この際、回収された回収分は 86 g であり、回収率は 81.5% と計算された。

【0047】

このとき回収された回収分10を 105°C 、 46.7 Pa (0.35 torr) で蒸留したところ、 70 g の留分が回収され、初期原料重量に対して 66.63% の収率であった。この留分をガスクロマトグラフィーにて分析したところ、純度 99.56% のビス(エチルシクロペンタジエニル)ルテニウムであることがわかった。

【0048】

一方、このとき製造されたルテニウム薄膜について、その純度を検討したところ 98% であり、モホロジーとして表面粗さをAFM(原子間力顕微鏡)にて測定したところ、 $R_{\text{ms}} = 1.0\text{ nm}$ であった。これに対し、排ガスから回収、精製されたビス(エチルシクロペンタジエニル)ルテニウムを、再度CVD装置1に戻し、同様の条件で成膜を行ない、その薄膜の性状を調査したところ、新品の有機金属化合物を使用した場合と同様、純度 98% であり、表面粗さも $R_{\text{ms}} = 1.0\text{ nm}$ と新品のビス(エチルシクロペンタジエニル)ルテニウムを使用した場合に遜色のない薄膜が得られることがわかった。

【0049】

第2実施形態：本実施形態では、第1実施形態のビス（エチルシクロペンタジエニル）ルテニウムを用い、薄膜形成後の排ガスを酸素除去処理してビス（エチルシクロペンタジエニル）ルテニウムを回収、精製した。

【0050】

具体的には、反応室6とコールドトラップ9との間に、脱酸素剤として鉄粉（エージレス（登録商標））を充填した酸素除去槽を設置し、この状態で薄膜形成を行い、排ガスの回収及びビス（エチルシクロペンタジエニル）ルテニウムの精製を行なった。本実施形態での薄膜製造条件は第1実施形態と同様である。

【0051】

このとき回収された回収分につき酸素除去による回収分の酸化の有無を検討すべく、第1実施形態で回収した回収分と第2実施形態で回収した回収分とにつきFT-IR（赤外吸収スペクトル分析）を行なったところ、図2のような結果を得た。図2から第1実施形態、即ち、反応器からの排ガスについて酸素除去を行なわなかった場合の回収分には、回収分中の酸素によりビス（エチルシクロペンタジエニル）ルテニウムが酸化したことを証明する、OH結合及びCOOH結合を示すピークが観察される。これに対し、第2実施形態で排ガスの酸素除去を行なった場合の回収分にはこれらのピークが観察されず、酸素除去操作によりビス（エチルシクロペンタジエニル）ルテニウムの酸化を防止できたことが確認された。

【0052】

また、この第2実施形態でコールドトラップにて回収された回収分は81.5g（回収率81.5%）であったが、この回収分を第1実施形態と同様に減圧蒸留したところ、77gのビス（エチルシクロペンタジエニル）ルテニウムが精製され、その収率は73.0%の収率であることが確認された。また、その純度も99.6%と高純度であることがわかった。従って、本実施形態のように排ガスから酸素を除去して回収、精製を行なった場合、わずかではあるがビス（エチルシクロペンタジエニル）ルテニウムの回収量、収率が向上することが確認された。

【0053】

第3実施形態：本実施形態では、有機金属化合物として、（メチルシクロペンタジエニル）（1，5-ジメチルーシクロオクタジエン）イリジウム（ $(C_5H_4CH_3)Ir((CH_3)_3C_8H_6)$ 、融点 $40^{\circ}C$ ） $100g$ を使用した。そして、（メチルシクロペンタジエニル）（1，5-ジメチルーシクロオクタジエン）イリジウムを $90^{\circ}C$ に加熱して気化させ、成膜を行った。そして、第1実施形態と同じCVD装置を用いて成膜を行なった

【0054】

コールドトラップにはその冷却面に冷媒を流し、通過するガスを約 $0^{\circ}C$ に冷却した。そして、原料がなくなるまで成膜を行った後、コールドトラップ内の回収分を捕集した（ $91g$ ）

【0055】

この回収分を $60^{\circ}C$ 、 $26.7Pa$ （ $0.2torr$ ）で蒸留したところ、 $84g$ の留分が回収された。この留分をガスクロマトグラフィーにて分析したところ純度 99.44% の（メチルシクロペンタジエニル）（1，5-ジメチルーシクロオクタジエン）イリジウムであることがわかった。

【0056】

そして、精製された（メチルシクロペンタジエニル）（1，5-ジメチルーシクロオクタジエン）イリジウムを、再度CVD装置1に戻し、同様の条件で成膜を行なったところ、新品の有機金属化合物を使用した場合と同様の成膜速度でイリジウム薄膜を製造することができた。また、この際のイリジウム薄膜の純度、形態を調査したところ新品の有機金属化合物を使用した場合と同等の皮膜であることが確認された。

【0057】

第4実施形態：本実施形態では、有機金属化合物として（メチルシクロペンタジエニル）（トリメチル）白金（ $CH_3C_5H_4Pt(CH_3)_3$ 、融点 $30^{\circ}C$ ） $100g$ を使用した。そして、第1実施形態と同じCVD装置を用いて成膜を行なった。

【0058】

そして、コールドトラップの温度を約 $-30^{\circ}C$ にし、原料がなくなるまで成膜

を行った後、トラップ内の回収分を捕集した（89 g）。

【0059】

この回収分を40℃、26.7 Pa（0.2 torr）で蒸留したところ、83 gの留分が回収された。この留分をガスクロマトグラフィーにて分析したところ純度99.82%の（メチルシクロペンタジエニル）（トリメチル）白金であることがわかった。

【0060】

そして、精製された（メチルシクロペンタジエニル）（トリメチル）白金を、再度CVD装置1に戻し、同様の条件で成膜を行なったところ、新品の有機金属化合物を使用した場合と同様の成膜速度で白金薄膜を製造することができた。また、この際の白金薄膜の純度、形態を調査したところ、新品の有機金属化合物を使用した場合と同等の皮膜であることが確認された。

【0061】

第5実施形態：本実施形態で使用したCVD装置20を図3に示す。CVD装置20は、基本的構成はCVD装置1と同じであるが、回収手段をコールドトラップに替え溶媒としてキシレン21を収容する溶媒槽22を反応室下流側に設置している。

【0062】

本実施形態では、有機金属化合物3として、ビス（シクロペンタジエニル）ルテニウム（ $(C_5H_5)_2Ru$ 、融点199℃）100 gを使用した。そして、ビス（シクロペンタジエニル）ルテニウムを100℃に加熱して気化させ、ルテニウム薄膜の成膜を行った。

【0063】

そして、反応後のソースガスは溶媒槽中のキシレンと接触するようにバブリングさせてビス（シクロペンタジエニル）ルテニウムを溶解させつつ原料がなくなるまで成膜を行った後、キシレンを回収した。

【0064】

このビス（シクロペンタジエニル）ルテニウムを溶解させたキシレンに、貧溶媒としてメタノールを添加してビス（シクロペンタジエニル）ルテニウム結晶を

析出・沈殿させた。このビス（シクロペンタジエニル）ルテニウム結晶を濾別して取り出した後、75℃に加熱して昇華法で生成したところ、75gのビス（シクロペンタジエニル）ルテニウム結晶を得た。この結晶をガスクロマトグラフィーにて分析したところ純度99.36%のビス（シクロペンタジエニル）ルテニウムであることが確認された。

【0065】

そして、精製されたビス（シクロペンタジエニル）ルテニウムを、再度CVD装置20に戻し、同様の条件で成膜を行なったところ、新品の有機金属化合物を使用した場合と同様の成膜速度でルテニウム薄膜を製造することができた。また、この際のルテニウム薄膜の純度、形態を調査したところ新品の有機金属化合物を使用した場合と同等の皮膜であることが確認された。

【0066】

第6実施形態：本実施形態ではCVD装置20の溶媒槽22に替えて活性炭を充填した吸着槽を設置し、有機金属化合物として、 n -プロピルシクロペンタジエニル（シクロペンタジエニル）ルテニウム（ $(C_3H_7C_5H_4)(C_5H_5)Ru$ 、融点約5℃）を用いて薄膜形成を行ない、有機金属化合物の回収を行なった。

【0067】

n -プロピルシクロペンタジエニル（シクロペンタジエニル）ルテニウム100gを100℃に加熱して気化させ、ルテニウム薄膜の成膜を行い、この際の反応後のソースガスを吸着槽中の活性炭と接触させ、薄膜形成後この活性炭を回収した。そして回収した活性炭を、105℃、46.7Pa（0.35torr）の雰囲気下で加熱し、 n -プロピルシクロペンタジエニル（シクロペンタジエニル）ルテニウムを脱着気化させた。

【0068】

そして、気化させた n -プロピルシクロペンタジエニル（シクロペンタジエニル）ルテニウムをガスクロマトグラフィー（充填剤：ジメチルポリシロキサン）に通過させることにより、精製回収したところ、70gの n -プロピルシクロペンタジエニル（シクロペンタジエニル）ルテニウムが得られた。この際の n -プ

ロピルシクロペンタジエニル（シクロペンタジエニル）ルテニウムは99.56%であった。尚、本実施形態で精製されたn-プロピルシクロペンタジエニル（シクロペンタジエニル）ルテニウムにて薄膜を製造した場合にも、初期の原料と同等の薄膜が製造できることが確認されている

【0069】

【発明の効果】

以上説明したように本発明のCVD薄膜形成プロセスは、従来のように、未反応の有機金属化合物を廃棄することなく、回収・精製することでこれを再利用するものである。従って、有機金属化合物の利用効率が低い場合であっても材料のロスがなく、薄膜の製造コストを低減することができる。これは、有機金属化合物の価格がその金属自体の価格以上に高価であること、及び、有機金属化合物を利用するCVD薄膜形成プロセスが主流であることを考慮すれば重要な意義があるといえる。

【0070】

また、電子材料として今後貴金属が多用され、その有機金属化合物が適用される傾向にあることを考えれば、本発明は貴金属の有機化合物を適用したCVD薄膜形成プロセスに対して特に有用であると考えられる。

【0071】

更に、本発明のように従来廃棄されていた有機金属化合物を再利用することで、有用な資源を無駄にすることなく、有用資源の枯渇の問題に対しても有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】第1～第4実施形態で使用したCVD装置の概略図。

【図2】第1実施形態及び第2実施形態で回収された回収分の赤外吸収スペクトルを示す図。

【図3】第5実施形態で使用したCVD装置の概略図。

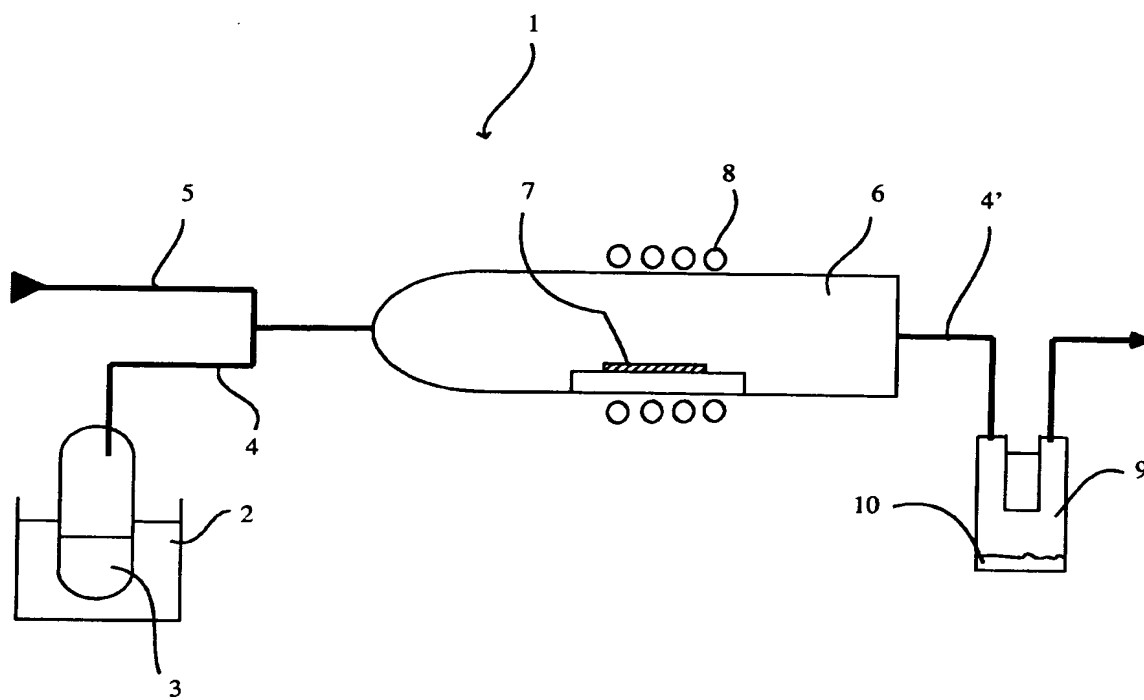
【符号の説明】

- 1 CVD装置
- 2 恒温槽

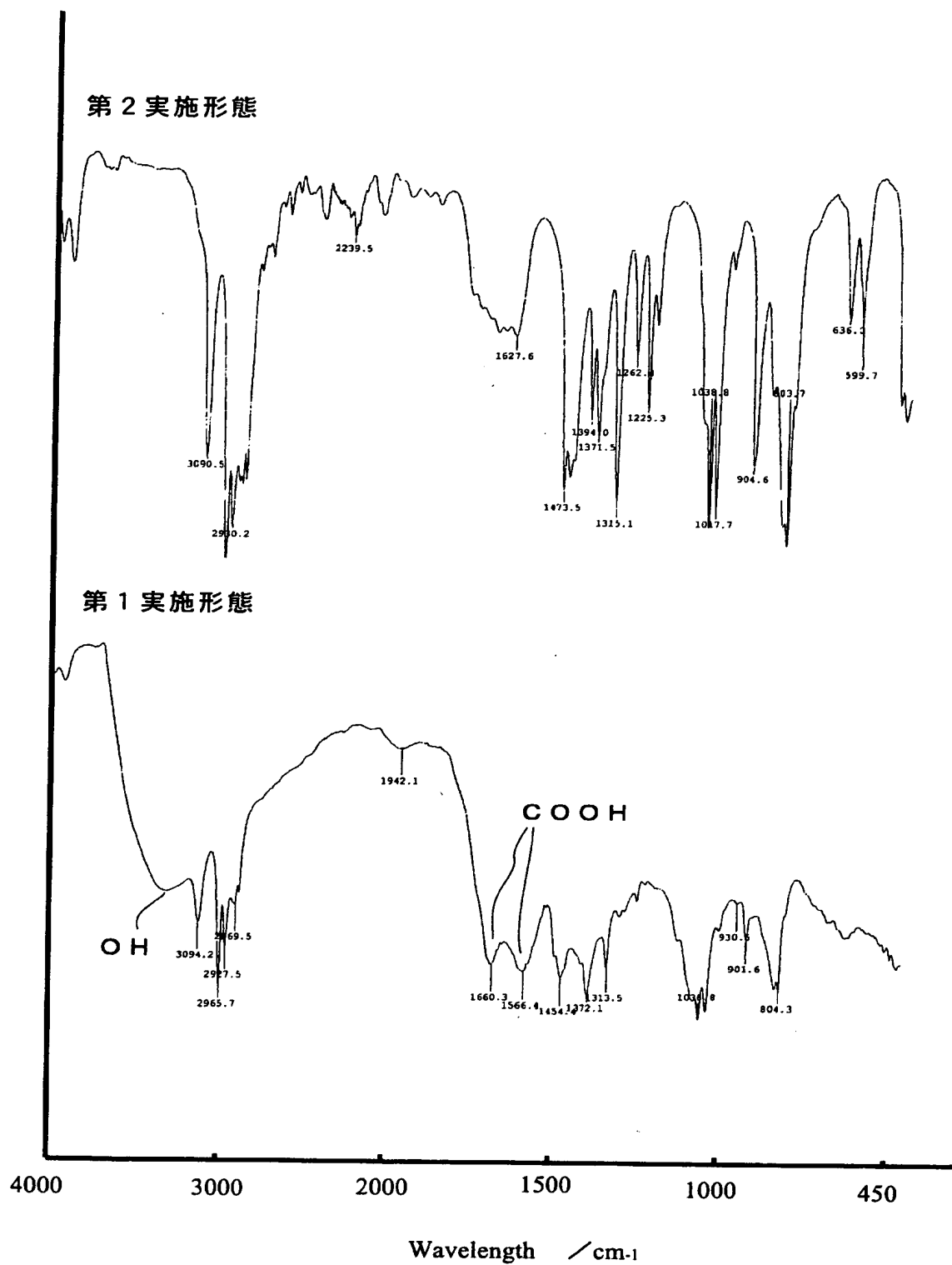
- 3 有機金属化合物
- 4、4 ソースガス
- 5 酸素
- 6 反応室
- 7 基板
- 8 高周波コイル
- 9 コールドトラップ
- 1 0 回収分
- 2 0 CVD装置
- 2 1 キシレン
- 2 2 溶媒槽

【書類名】 図面

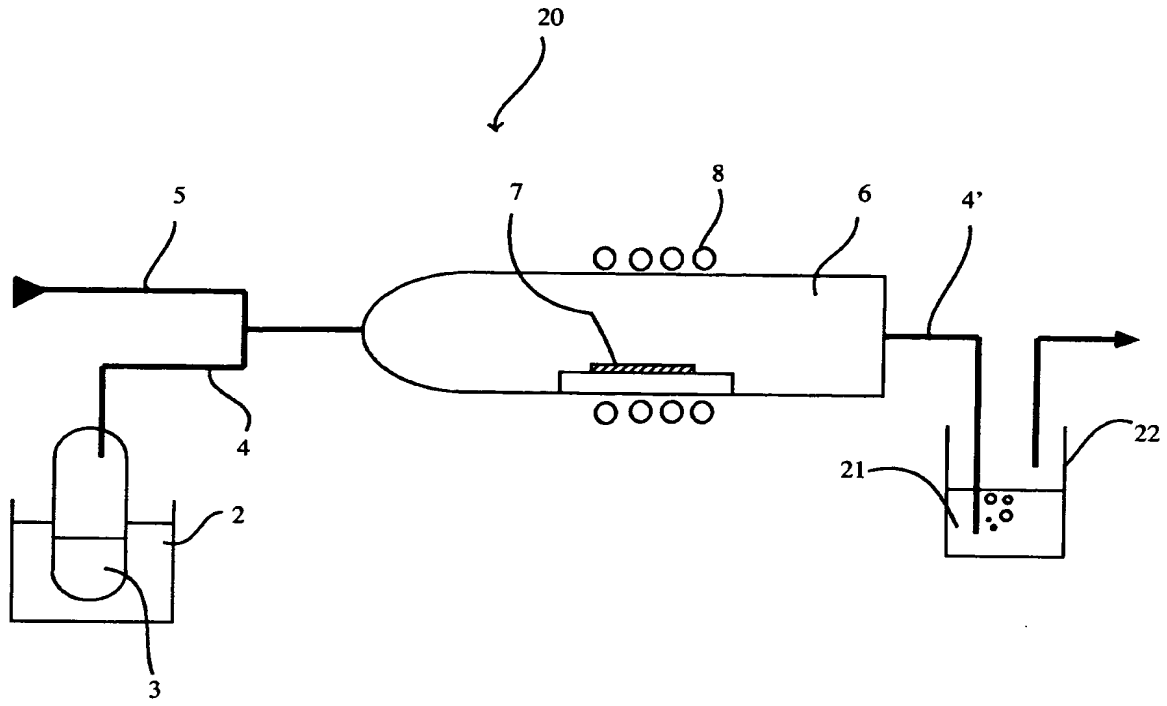
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【解決課題】原料となる有機金属化合物のロスがなく、薄膜の製造コストを低減することのできるCVD薄膜プロセスと、有機金属化合物のロスなく薄膜の製造が可能なCVD薄膜製造装置とを提供することを目的とする。

【解決手段】本発明は、従来は廃棄されていた排気ガスから有機金属化合物成分を回収工程と、回収した有機金属化合物を精製してCVDによる成膜工程で生じる副生成物を除去する精製工程とからなり、有機金属化合物を再利用するCVD薄膜プロセスである。そして、回収方法としては、排ガスを冷却したものを回収分として回収する方法、排ガスと溶媒とを接触させて溶媒に有機金属化合物を溶解させて回収する方法、排ガスと吸着剤とを接触させて有機金属化合物を吸着させて回収する方法のいずれかが採られる。また、精製方法としては、回収方法又は回収分の性状により異なり、回収分を蒸留する方法、回収分を昇華させる方法、吸着剤を加熱して有機金属化合物を脱着させる方法のいずれかが採られる。そして、これらのCVD薄膜プロセスにおいては、回収工程前に排ガスから酸素を除去する工程を追加することで、有機金属化合物をより高収率で回収、精製することができる。

【選択図】 図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000217228]

1. 変更年月日 1990年 8月10日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都中央区日本橋茅場町2丁目6番6号

氏 名 田中貴金属工業株式会社